

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

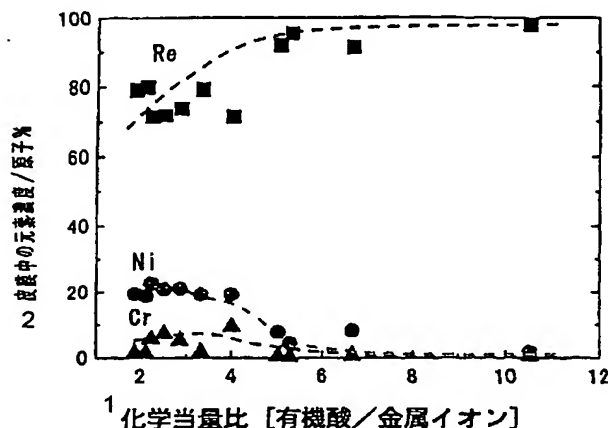
(10) 国際公開番号
WO 03/062501 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 3/56
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00354
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-10665 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) JP
特願2002-10811 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1-1-1 Tokyo (JP). 札幌エレクトロプレATING工業株式会社 (SAPORO ELECTROPLATING INDUSTRIAL CO.,LTD) [JP/JP]; 〒063-0833 北海道 札幌市 西区発寒 1 3 条 1 2 丁目 2-1 5 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 敏夫 (NARITA,Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市 北区新琴似 1 条 9 丁目 7-8 Hokkaido (JP). 林 重成 (HAYASHI,Shigenari) [JP/JP]; 〒060-0042 北海道 札幌市 中央区大通西 1 8 丁目 1-3 6 インフィニート大通 8 0 1 Hokkaido (JP). 吉岡 隆幸 (YOSHIOKA,Takayuki) [JP/JP]; 〒238-0313 神奈川県 横須賀市 武 3 丁目 1 1-1 4 ハイッヤマト 2 0 1 Kanagawa (JP). 八鍬 浩 (YAKUWA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒251-0862 神奈川県 藤沢市 稲荷 1-1 0-1 9-4 0 1 Kanagawa (JP). 相馬 道明 (SOUMA,Michiaki) [JP/JP]; 〒063-0826 北海道 札幌市 西区発寒 6 条 5-2-2 1 コーポ 6 条 2 0 1 Hokkaido (JP). 福本 倫久 (FUKUMOTO,Michihisa) [JP/JP]; 〒010-0851 秋田県 秋田市 手形字扇田 3 6-3 タウニイ手形 1 0 3 Akita (JP).
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI,Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING Re ALLOY COATING FILM HAVING HIGH Re CONTENT THROUGH ELECTROPLATING

(54) 発明の名称: 電解めっきによる高濃度 Re 合金皮膜の形成方法



(57) Abstract: A method for forming a Re alloy coating film having a high Re content such as a Re coating film having a Re content of 98 atomic % or more, an alloy coating film containing Re in a content of 65 % ≤ Re < 98 % and at least one of Ni, Fe and Co, or the like, which comprises using an electroplating bath comprising an aqueous solution containing, a perrhenate ion, at least one of ions of Ni, Fe, Co, Cr and the like and further at least one selected from a Li ion and a Na ion. The formation of a Re alloy coating film having a high Re content being used as a corrosion-resistant alloy coating film for a member of a high temperature device through an electroplating using an aqueous solution has allowed the impartation of high heat resistance and corrosion resistance also to a member of a device having a complicated shape, with ease and at a low cost.

[続葉有]

501/813



WO 03/062501 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

過レニウム酸イオンと Ni、Fe、Co、Cr 等のイオンの他に Li イオンと Na イオンから選ばれる少なくとも 1 種を含む水溶液からなる電解めっき浴を用いて原子組成で Re が 98% 以上の Re 皮膜や $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ と Ni、Fe、Co の少なくとも 1 種を含有する合金皮膜などの高濃度 Re 合金皮膜を形成する。

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられる高濃度 Re 合金を、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

明 細 書

1 電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法

技術分野

本発明は、高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられる高濃度Re合金皮膜
5 の形成方法に関わる。

背景技術

ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行
10 い、例えば、 Al_2O_3 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリアーを設けるなどの手段が開発されている。この拡散バリアー層としてReを用いると耐高温腐食性を向上させることができる。また、Reは、熱衝撃耐力(thermal shock resistance)に優れ、ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使
15 用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のようなものが知られている。

(1) スパッタ法又は物理蒸着法

膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、
20 などの問題点を持つ。

1 (2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜(10 μ m以下)の形成に不向きである、
③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

(3) Re合金の電解めっき方法

5 Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Cr-Re合金
皮膜、Ni-Co-Re合金皮膜(例えば、特許文献1, 2)やRe含有量が最高で85重量
%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金の皮膜(例えば、特許文献3)などが知られ
ているが、いずれもめっき皮膜中のReの含有量が低い。

特許文献1 特開平9-302495号公報

10 特許文献2 特開平9-302496号公報

特許文献3 特開昭54-93453号公報

発明の開示

本発明は、スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を
15 可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、及び、両者と比較して安
価に、かつ簡便に高濃度Re合金皮膜を電解めっきで形成する方法を提供する。

本発明者らは、第一に、Reの電解めっき方法について検討した結果、ヒドロキ
シル基、カルボニル基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有す
る有機酸をめっき浴に含有させ、さらに、めっき浴中の金属イオンと有機酸の組
20 成を制御することによって、原子組成でReが98%以上のRe合金皮膜の生成が可能
であることを見出した。

すなわち、本発明は、(1) : 過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/L、ニッケル、

1 鉄、コバルト、クロム(Ⅲ)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005～2.0mol/L、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/L以上5.0mol/L以下含有し、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及びアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0当量以下であり、pHが、0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするReの電解めっき方法であり、
5 これによって、耐熱耐食性合金皮膜となる原子組成でReが98%以上の高濃度Re合金皮膜の形成が可能となる。

また、本発明は、(2)：形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%
10 以上で、残りをNi、Co、Fe、Mn、Cr、Mo、W、Nb、Ta、Hf、Si、Al、Ti、Mg、Pt、Ir、Rh、Au、Ag、P、B、C、Y、Ceから選ばれる少なくとも1種と不可避免的な不純物とすることを特徴とする上記(1)の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法であり、これによって、基材及び目的に応じた機能を付与することが可能となる。

15 過レニウム酸イオンが0.1mol/L未満では、めっき皮膜中に98%以上のReは含まれず、8.0mol/Lより多いと浴中に不溶性物質を生成する。また、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(Ⅲ)の少なくとも1種のイオンの総量が0.005mol/L未満では、めっき効率が著しく低下し、2.0mol/Lより多いとめっき皮膜中のRe濃度が原子組成で98%未満となる。リチウムイオンとナトリウムイオンの少なくとも一種の総
20 量を0.0001mol/L以上含まないとめっき皮膜中のRe濃度は原子組成で98%未満となり、5.0mol/Lより多くなると、浴中に不溶性物質を生成し、液の流動性が損なわれる。

1 以上の条件を満たしていても、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及びアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量以下では、めっき皮膜中のRe濃度は原子組成で98%未満となり、15.0当量以上では、浴中に不溶性物質を生成し、液の流動性が損なわれる。

5 したがって、過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/L、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(III)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005~2.0mol/L、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を.0001mol/L以上5.0mol/L以下、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及びアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度を全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0
10 当量以下に限定した。

さらに、本発明者らは、第二に、高濃度Re合金皮膜の水溶液電解めっき方法について検討した結果、めっき浴中からカリウムイオンを排除/又は濃度を小さくし、代わりに適量のリチウムイオン及び/又はナトリウムイオンを含有させることで、原子組成でReが65%以上98%未満の高濃度Re合金皮膜の形成が可能である
15 ことを見出した。

すなわち、本発明は、(3) : 過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/L、ニッケル、鉄、コバルトの少なくとも1種のイオンの総量を0.005~2.0mol/L、Cr(III)イオンを0.1~4.0mol/L、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/L以上5.0mol/L以下含有するpHが、0~8、液温が、10
20 ~80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴する電解めっき方法であり、これによって、耐熱耐食性合金皮膜となる原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ の高濃度Re合金皮膜の形成が可能となる。

- 1 また、本発明は、（４）：形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りがNi、Fe、Coの少なくとも1種である上記（３）の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法であり、これによって、基材及び目的に応じた機能を付与することが可能となる。
- 5 過レニウム酸イオンが 0.1mol/L 未満では、めっき皮膜中に原子組成で 65% 以上のReは含まれず、 8.0mol/L より多いと浴中に不溶性物質を生成する。また、ニッケル、鉄、コバルトの少なくとも1種のイオンの総量が 0.005 未満ではめっき効率が著しく低下し、 2.0mol/L より多いとめっき中のRe濃度が原子組成で 65% 未満となる。
- 10 さらに、Cr(III)イオンが、 0.1mol/L 未満では、めっき電流効率が著しく低下し、 4.0mol/L より多いと不溶性物を生じて液の流動性が損なわれる。Cr(III)イオン濃度がこの範囲内ではめっき皮膜中にCrはほとんど含有されない。以上の条件を満たしていても、リチウムイオンとナトリウムイオンの少なくとも一種の総量を 0.0001mol/L 以上含まないとめっき中のRe濃度は原子組成で 65% 未満となる。
- 15 一方、リチウムイオンとナトリウムイオンの少なくとも一種の総量が 5.0mol/L より多くなると、浴中に不溶性物質を生成し、液の流動性が損なわれる。したがって、過レニウム酸イオンを $0.1 \sim 8.0\text{mol/L}$ 、ニッケル、鉄、コバルトの少なくとも1種のイオンの総量を $0.005 \sim 2.0\text{mol/L}$ 、Cr(III)イオンを $0.1 \sim 4.0\text{mol/L}$ 、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を 0.0001mol/L 以上
- 20 上 5.0mol/L 以下に限定した。

また、本発明は、（５）：めっき浴が、有機酸を含有する上記（３）又は（４）の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法であり、これによって、皮膜組

- 1 成の制御が容易になる。有機酸の種類及び濃度を特定することによって、より正確に皮膜組成の制御を可能とする。有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1当量未満であると十分な効果は得られず、5.0当量より多いとめっき皮膜中に合金元素であるNi、Fe、Coがほとんど含まれなくなる。したがって、有機酸濃度は
- 5 0.1当量以上5.0当量以下に限定した。

上記（1）及び（3）の各めっき浴のpHは0～8、めっきが行われる液温は10～80℃が好ましい。これらによって被覆力(coverin powerg)が高く、組成が均一なめっきが得られる。pHが0未満ではめっきの被覆力が低下し、8より大きいと不溶性物質が多く液の流動性が損なわれる。また、めっきが行われる液温が10℃より

10 低いと電解析出効率が著しく低下し、80℃より高いと被覆力が低下する。したがって、浴のpHは0～8、めっきが行われる液温は10～80℃に限定した。より好ましくは、浴のpHが2～5、めっきが行われる温度が40～60℃である。

- 上記（1）及び（5）のめっき浴に添加する有機酸は、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及びアミノ酸から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。
- 15 カルボン酸は、ギ酸、プロピオン酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、マロン酸、エチレンジアミン4酢酸又はこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。ヒドロキシカルボン酸は、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸又はこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、
- 20 アラニン、プロリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、セリン、システイン、アスパラギン、グルタミン、チロシンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

1 また、本発明は、（６）：めっき浴中に、カリウム、ルビジウム、セシウム、
カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオン
が含まれる場合、浴中のリチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少な
くとも１種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチ
5 ウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多いこと
を特徴とする上記（１）又は（３）の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成
方法であり、これによって、より高濃度にReを含有するRe合金めっきが可能とな
る。

リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも１種の総量が、カリ
10 ウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ば
れる少なくとも一種以上のイオンの総量以下では十分な効果は得られない。した
がって、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも１種の総量は、
カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから
選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多く限定した。

15 また、本発明は、（７）：めっき浴が、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の硫酸イ
オン、及び0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の塩化物イオンを含有することを特徴と
する上記（１）又は（３）の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法であ
り、これによって、液間電圧の低下、及びめっきの被覆力向上が可能となると共
に、安定した皮膜組成を得ることができる。上記のイオンが0.0001mol/L未満では、
20 これらの効果は不十分であり、5.0mol/Lより多いと不溶性物質を生じ、液の流動
性を損なう。したがって、これらのイオン濃度は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下に
限定した。

1

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1のめっき浴中の金属イオンと有機酸の化学当量比とめっき層組成の関係を示すグラフである。第2図は、実施例2のLiOHを用いた場合のめ
5 っき浴のpHとめっき皮膜の合金組成の関係を示すグラフである。第3図は、実施例3のNaOHを用いた場合のめっき浴のpHとめっき層の合金組成の関係を示すグラフである。第4図は、比較例1のKOHを用いた場合のめっき浴のpHとめっき層の合金組成の関係を示すグラフである。第5図は、実施例4のLiOHとその1/2の量のKOHを添加しためっき浴のpHとめっき層の合金組成の関係を示すグラフである。

10

発明を実施するための最良の形態

(実施例)

実施例1

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、過レニウム酸イオン、硫
15 酸ニッケル、塩化クロム、及びクエン酸を含有するものを使用した。めっき浴中の金属イオンと有機酸の化学当量比を2~11の範囲で変えためっき浴を準備した。浴のpHは3~8の範囲で調整し、この際、水酸化リチウム及び硫酸を用いてpH調整を行った。めっき液温は50℃、電流密度は100mA/cm²で電解めっきを行った。

蛍光X線分析により求めためっき皮膜組成を第1図に示す。第1図は、横軸に
20 めっき液中の金属イオンに対する有機酸の化学当量を、縦軸に皮膜の原子組成を示している。第1図より、めっき皮膜組成はめっき液中の金属イオンと有機酸との割合に依存しており、有機酸の割合が大きくなるほどめっき皮膜中のRe濃度が

- 1 高くなることが分かる。そして、全金属イオンに対する有機酸の化学当量比が5以上の実施例では、めっき皮膜のRe濃度は原子組成で98%以上となる。以上により、めっき液中の金属イオンと有機酸の組成を制御することで、原子組成で98%以上のReめっき皮膜を再現性よく形成することが可能となることが分かる。

5 実施例 2

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、過レニウム酸イオン (1.5mol/L)、硫酸ニッケル (0.5mol/L)、塩化クロム (0.3mol/L)、クエン酸 (1.5mol/L) を含有する水溶液を使用した。pHは3~8の範囲で調整し、この際、pH調整を行う試薬を水酸化リチウムとした。液温は50℃、電流密度は100mA/cm²、電

- 1 0 解時間は1時間とした。その際のめっき皮膜厚さは約10~30 μmであった。

実施例 3

pH調整を行う試薬を水酸化リチウムに代えて水酸化ナトリウムを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

実施例 4

- 1 5 pH調整を行う試薬を水酸化リチウムとその1/2量の水酸化カリウムを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

比較例 1

pH調整を行う試薬を水酸化リチウムに代えて水酸化カリウムを用いた以外は実施例 2 と同じ条件で電解めっきを行った。

- 2 0 蛍光X線分析により求めた実施例のめっき皮膜組成を第2図~第5図に示す。第2図は、実施例 2 の水酸化リチウムを、第3図は、実施例 3 の水酸化ナトリウムを、第4図は、比較例 1 の水酸化カリウムを、第5図は、実施例 4 の水酸化リ

1 チウムとその1/2の量の水酸化カリウムを用いてpH調整した場合の結果で、横
軸にpH、縦軸にめっき皮膜の原子組成を示している。

第2図より、実施例2の水酸化リチウムを用いた場合、pHが3~8の範囲におい
て、原子組成で80%以上のReを含有した合金皮膜が得られることが分かる。第3
5 図より、実施例3の水酸化ナトリウムを用いた場合、水酸化リチウムを用いた場
合よりもRe濃度が若干減少するものの、原子組成で70~80%のReを含有する皮膜
が得られることが分かる。これに対し、比較例1の水酸化カリウムを用いた場合
は、第4図に示すように、実施した全てのpH範囲においてRe濃度は原子組成で60
%以下であり、目的とする高濃度のReを含有する皮膜は得られない。一方、実施
10 例4のカリウムイオンの2倍の量のリチウムイオンを添加した場合は、第5図に
示すように、原子組成で約70%のRe合金めっきが得られることが分かる。

以上より、めっき液中に多量のカリウムイオンが混入すると目的とする高濃度
のReを含有する皮膜は得られないこと、また、浴中にはリチウムイオン又はナト
リウムイオン、好ましくはリチウムイオンを含ませることが必要となることが分
15 かる。

産業上の利用可能性

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられる高Re合金を、水溶液電解めっき
によって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ
20 安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

請求の範囲

1

5

10

15

20

1. 過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/L、ニッケル、鉄、コバルト、クロム(Ⅲ)イオンの少なくとも1種のイオンの総量を0.005~2.0mol/L、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/L以上5.0mol/L以下含有し、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及びアミノ酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して5.0当量より多く15.0当量以下であり、pHが、0~8、液温が、10~80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによる原子組成でReが98%以上の高濃度Re合金皮膜の形成方法。

2. 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%以上で、残りをNi、Co、Fe、Mn、Cr、Mo、W、Nb、Ta、Hf、Si、Al、Ti、Mg、Pt、Ir、Rh、Au、Ag、P、B、C、Y、Ceから選ばれる少なくとも1種と不可避免的な不純物とすることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の高濃度Re皮膜合金の形成方法。

3. 過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/L、ニッケル、鉄、コバルトから選ばれる少なくとも1種のイオンの総量を0.005~2.0mol/L、Cr(Ⅲ)イオンを0.1~4.0mol/L、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/L以上5.0mol/L以下含有し、pHが、0~8、液温が、10~80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによる原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ の高濃度Re合金皮膜の形成方法。

4. 形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りがNi、Fe、Coの少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲

1 第3項に記載の高濃度Re合金皮膜の形成方法。

5. めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1以上5.0当量以下の濃度の有機酸を含有することを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項に記載の高濃度Re合金皮膜の形成方法。

5 6. 浴中に、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のイオンが含有される場合、浴中のリチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種のイオンの総量よりも多いことを特徴とする請求の範囲第1項又は第10 3項に記載の高濃度Re合金皮膜の形成方法。

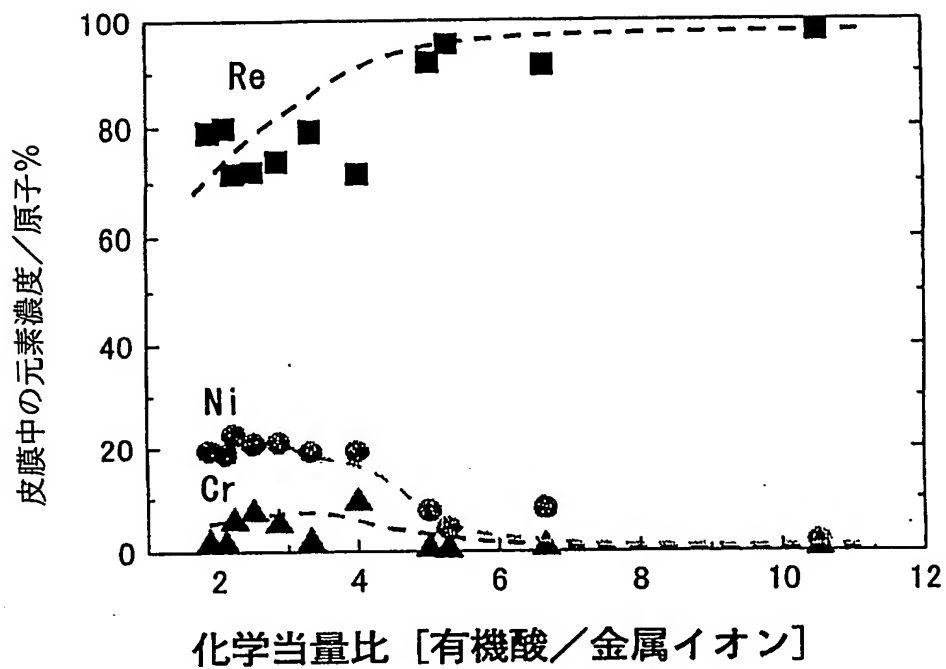
7. 浴中に、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の硫酸イオン、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項又は第3項に記載の高濃度Re合金皮膜の形成方法。

15

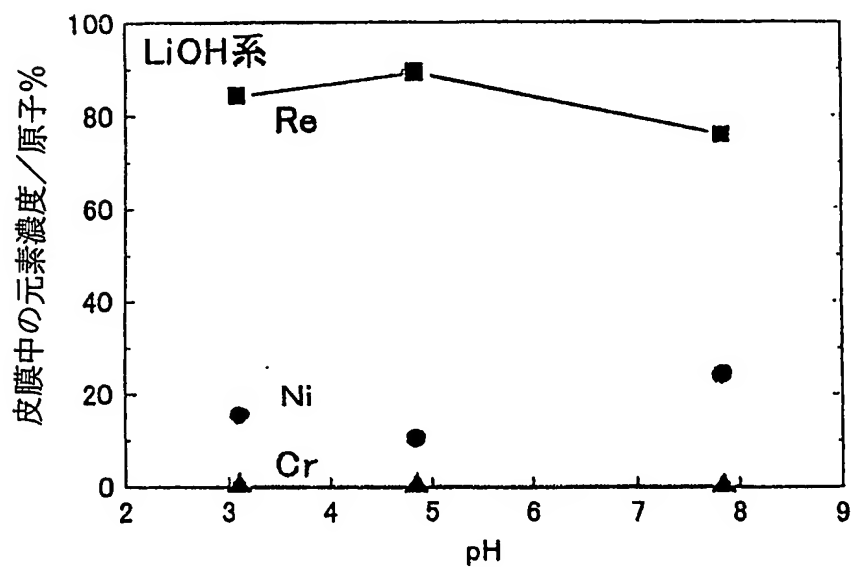
20

1/3

第1図

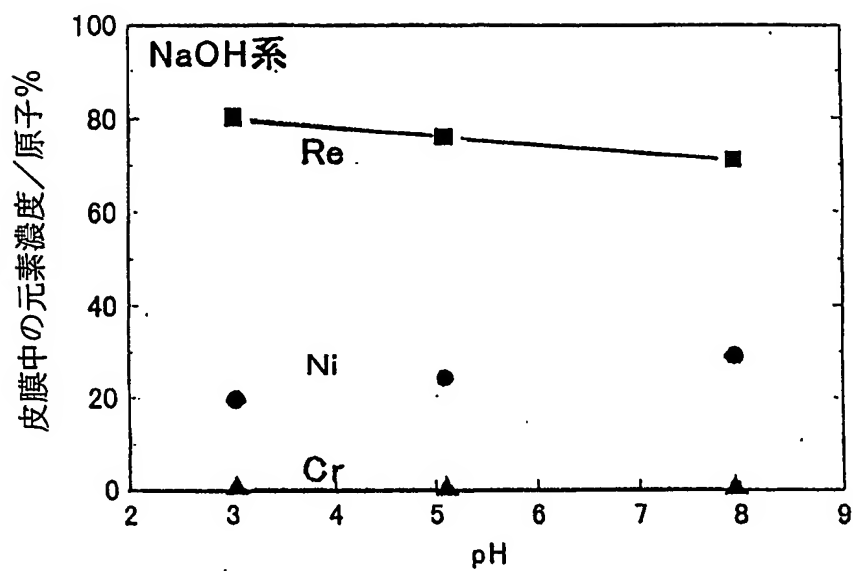


第2図

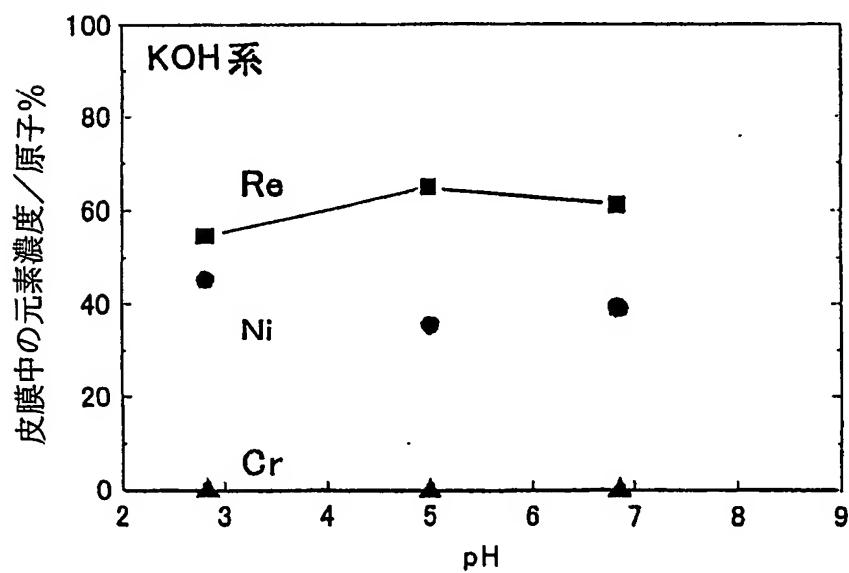


2/3

第3図

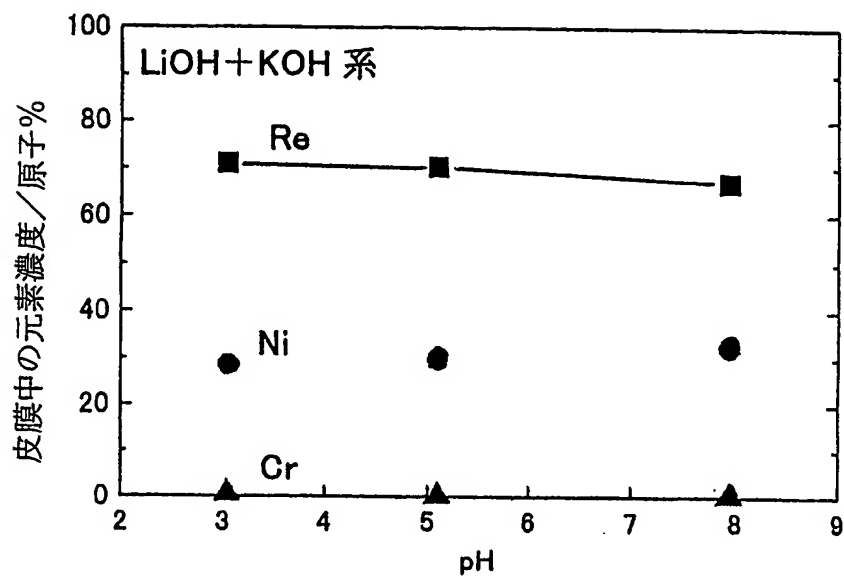


第4図



3/3

第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25D3/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-302496 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), (Family: none)	1-7
A	US 4778573 A (SHINETSU CHEMICAL CO.), 18 October, 1988 (18.10.88), & JP 63-111195 A	1-7
A	US 3285839 A (AMERICAN CHEM & REFINING CO.), 15 November, 1966 (15.11.66), (Family: none)	1-7
A	US 3668083 A (SEL-REX CORP.), 06 June, 1972 (06.06.72), & CH 467340 A & FR 1573421 A & GB 1222562 A & DE 1771734 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2003 (14.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/00354

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hisanori FUKUSHIMA, "Ammonia-sei Kuensan'en Yoku kara no Re-Ni Gokin Denchaku", Kinzoku Hyomen Shori, 1985, Vol.36, No.5, pages 198 to 203	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 2 5 D 3 / 5 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 2 5 D 3 / 5 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-302496 A (旭硝子株式会社) 1997. 11. 25 (ファミリーなし)	1-7
A	US 4778573 A (SHINETSU CHEMICAL CO.) 1988. 10. 18 & JP 63-111195 A	1-7
A	US 3285839 A (AMERICAN CHEM & REFINING CO.) 1966. 11. 15 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3668083 A (SEL-REX CORP.) 1972. 06. 06 & CH 467340 A & FR 1573421 A & GB 1222562 A & DE 1771734 A	1-7
A	福島久哲, アンモニア性クエン酸塩浴からのRe-Ni合金電着, 金属表面処理, 1985, 第36巻, 第5号, p. 198-203	1-7